

# 北京科技大学

## 2006 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 404 试题名称: 物理化学 A (共 5 页)

适用专业: 材料学、材料科学与工程

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

考试用具: 直尺、计算器;

试题中标准大气压  $p^\ominus$  为 101325 Pa;

统考生回答第一题、第二题、第三题中的 1, 3—8;

单考生回答第一题、第二题、第三题中的 2—4, 5 (1) (2) (3), 6, 7, 9.

### 一、选择题 (20 分, 每小题仅有一个正确答案)

1. 热力学第三定律可以表示为:

- (A) 在 0K 时, 任何纯物质晶体的熵等于零 (B) 在 0K 时, 任何纯物质完整晶体的熵等于零  
(C) 在 0K 时, 某些纯物质晶体的熵等于零 (D) 在 0K 时, 某些纯物质完整晶体的熵等于零

2.  $2\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$  在正常沸点完全变为蒸汽时, 一组不变的热力学函数是:

- (A) 内能、焓、系统的熵 (B) 温度、总熵、亥姆霍兹函数  
(C) 温度、总熵、吉布斯函数 (D) 内能、温度、吉布斯函数

3. 关于吉布斯函数  $G$ , 下面的说法中不正确的是:

- (A)  $\Delta G \leq W'$  在做非体积功的各种热力学过程中都成立  
(B) 在等温等压且不做非体积功的条件下, 对于各种可能的变动, 系统在平衡态的吉布斯函数最小  
(C) 在等温等压且不做非体积功时, 吉氏函数增加的过程不可能发生  
(D) 在等温等压下, 一个系统的吉布斯函数减少值大于非体积功的过程不可能发生

4. 理想气体进行绝热不可逆膨胀, 下述答案中, 正确的是:

- (A)  $\Delta S = 0$  (B)  $\Delta S < 0$  (C)  $\Delta S > 0$  (D)  $\Delta S$  的正负不一定

5. 下列四个关系式中哪一个不是麦克斯韦关系式:

- (A)  $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$  (B)  $(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p$   
(C)  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$  (D)  $(\partial T / \partial V)_S = (\partial V / \partial S)_p$

6. 下列说法中不正确的是:

- (A) 任何液面都存在表面张力
- (B) 弯曲液面的表面张力方向指向曲率中心
- (C) 平面液体没有附加压力
- (D) 弯曲液面的附加压力指向曲率中心

7. 某反应速率系数与各基元反应速率系数的关系为  $k = k_3 \left( \frac{k_1}{2k_2} \right)^{\frac{1}{3}}$ , 则该反应的表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能的关系为:

- (A)  $E_a = E_3 + \frac{1}{3} (E_1 - 2E_2)$
- (B)  $E_a = E_3 + \frac{1}{3} (E_1 - E_2)$
- (C)  $E_a = E_3 + E_1 - E_2$
- (D)  $E_a = E_3 + (E_1 - 2E_2)^{1/3}$

8. 在下述电池中, 电池电动势与氯离子活度无关的是:

- (A)  $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(\text{s}) | \text{HCl(aq)} | \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{Pt}$
- (B)  $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{HCl(aq)} | \text{AgCl(s)}, \text{Ag(s)}$
- (C)  $\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3(\text{aq}) || \text{HCl(aq)} | \text{AgCl(s)}, \text{Ag(s)}$
- (D)  $\text{Ag(s)}, \text{AgCl(s)} | \text{HCl(aq)} || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$

9. 有反应  $A \rightarrow B$ , 反应物 A 消耗掉 3/4 所需时间是其半衰期的 5 倍, 此反应为:

- (A) 零级
- (B) 一级
- (C) 二级
- (D) 三级

10. 碳酸钠和水可形成三种化合物:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 在  $30^\circ\text{C}$  时能与水蒸气平衡共存的含水盐最多有几种:

- (A) 1 种
- (B) 2 种
- (C) 3 种
- (D) 不确定

## 二. 填空题 (20 分)

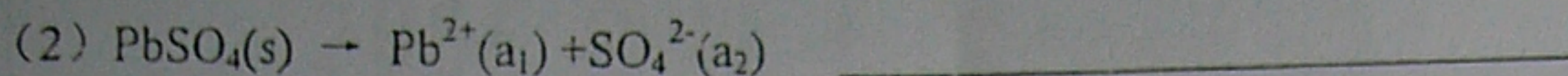
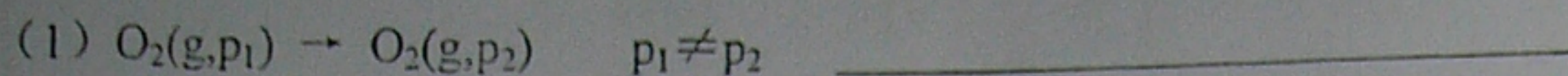
1. 对于双原子分子的理想气体,  $(\partial U / \partial V)_T =$  \_\_\_\_\_。

2. 石墨和金刚石(C)在  $25^\circ\text{C}$ ,  $101325\text{Pa}$  下的标准燃烧热分别为  $-393.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-395.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则金刚石的标准生成热  $\Delta_f H_m^\theta(298\text{K})$  为 \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.  $-10^\circ\text{C}$ 、 $101325\text{Pa}$  下, 1 摩尔过冷水结成冰的  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 0。  
(填 >、< 或 =)。

4. 有理想气体反应  $A(\text{g}) + B(\text{g}) = 3C(\text{g})$  达平衡, 在等温下维持体系总压不变, 向体系中加入惰性气体, 平衡 \_\_\_\_\_ 移动;  
若将其置于钢筒内加入惰性气体后平衡 \_\_\_\_\_ 移动。(填向左、向右或不)

5. 若下列反应在电池中进行, 请写出电池表示式:



6. 反应活化能  $E_a = 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应温度从 300K 升高到 310K, 速率系数  $k$  变成原来的 \_\_\_\_\_ 倍。

### 三、计算题 (110 分)

1. (15 分, 只限统考生做)

在 298.2 K, 单斜硫的摩尔熵为  $32.55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 正交硫的摩尔熵为  $31.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 两者的燃烧热分别为  $-297.19$  和  $-296.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。两者的密度分别为  $1.94 \times 10^3$  和  $2.07 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。计算  $S(\text{正交}) \rightarrow S(\text{单斜})$  在 298.2 K、 $P^\theta$  下的  $\Delta_r G_m^\theta$ 。当增加压力时, 判断反应能否正向进行。

2. (15 分, 只限单考生做)

温度为 400 K、压力为  $5P^\theta$  的 10g He, 在外压为  $10P^\theta$  时进行等温压缩至  $10P^\theta$ 。计算此过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  和  $\Delta A$  各为多少? He 可视为理想气体, 设其摩尔质量为  $4.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. (15 分)

在 773.15K 时, Cd 与 Pb 互溶为液态溶液。已知 773.15K 时 (a) 纯 Cd 的  $p_{Cd}^* = 1849.20 \text{ Pa}$ , (b) Cd 为 0.5%(mol) 时,  $p_{Cd} = 25.87 \text{ Pa}$ , 此溶液服从亨利定律, (c) Cd 为 17.0%(mol) 时, 其活度系数  $\gamma_{Cd} = 0.853$ , 问:

(1) 当以真实纯物质 Cd 为标准态时, 17.0%(mol) Cd 的溶液中 Cd 的活度  $a_{Cd}$  为多少?

(2) 在 773.15K 时, 若另一含 Cd 为 50.0%(mol) 的理想混合物与 17.0%(mol) Cd 溶液相接触, Cd 是否向理想混合物中转移?

4. (15 分)

630 K 时, 将  $HgO(s)$  放入一真空容器中进行下列反应:  $2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(g) + O_2(g)$ , 该反应的  $\Delta_r G_m^\theta = 44.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求此温度时反应的  $K^\theta$  及  $HgO(s)$  分解达平衡后体系的总压力。

1.



1

1

- (2) 写出表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能的关系式;
- (3) 若  $A_2$  及  $B_2$  的初始浓度皆为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 且在某反应温度下表观速率系数  $k_a = 1.60 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ , 求半衰期。

## 7. (15 分)

(1) 已知20℃时丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc/c^\theta)$ , 其中 $\sigma_0$ 为纯水表面张力,  $a$ 、 $b$ 为常数, 求该溶液中丁酸的表面过剩量 $\Gamma$ 与浓度 $c$ 的关系式。

(2) 25℃时, 水的饱和蒸汽压为 3.167kPa, 表面张力为  $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水的密度为  $1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 若测得 25℃时洁净天空中水蒸汽分压为 4.5kPa, 试计算其能否凝聚成水珠降落下来? (设最初形成的小水珠的半径为  $2 \times 10^{-9} \text{ m}$ )

## 8. (15 分, 只限统考生做)

已知电池  $\text{Ag(s)}, \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^-(\text{aq}) || \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$  在25℃时的标准电极电势  $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}$  和

$\phi^\ominus(\text{Cl}^-/\text{AgCl(s)}, \text{Ag}) = 0.2224 \text{ V}$ ,  $\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3580 \text{ V}$ :

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 选择所给数据, 计算AgCl的溶度积常数 $K_{\text{sp}}$ ;

(3) 若该电池的温度系数  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3.42 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 求电池放电时的可逆热 $Q_{r,m}$ ;

(4) 利用德拜-休格尔公式计算 AgCl 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度。

## 9. (15 分, 只限单考生做)

电池  $\text{Cu(s)} | \text{Cu}(\text{Ac})_2 (b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 1) | \text{AgAc(s)}, \text{Ag(s)}$  的电动势 $E$ 与温度 $T$ 的关系如下:

$$E / \text{V} = 0.327 + 2.0 \times 10^{-4} (T / \text{K} - 298)$$

已知  $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ 。

(1) 写出电极与电池反应;

(2) 计算298K 时相应电池反应的 $\Delta_r G_m, \Delta_r H_m, \Delta_r S_m$ ;

(3) 求 298K 时  $\phi^\ominus(\text{Ac}^- | \text{AgAc(s)}, \text{Ag})$ 。